

УДК 548.736.6

## ФАЗИ ЗІ СТРУКТУРОЮ ТИПУ $Fe_2P$ У П'ЯТИКОМПОНЕНТНИХ СИСТЕМАХ

С. Пукас\*, Н. Семусьо, Я. Токайчук, Р. Гладішевський

*Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна  
e-mail: svitlana.pukas@lnu.edu.ua*

Знайдено квінарні алюмогерманіди у системах  $Y-R-Ni-Al-Ge$  та  $Y-Ni-Co-Al-Ge$ . Синтезовано та за допомогою рентгенівської порошкової дифракції визначено кристалічну структуру чотирьох нових сполук  $Y_{1.5}R_{1.5}NiAl_3Ge_2$  ( $R = Sm, Gd, Ho$ ) та  $Y_3Ni_{0.5}Co_{0.5}Al_3Ge_2$ . З'ясовано, що сполуки є ізоструктурними та їхня кристалічна структура належить до типу  $Y_3NiAl_3Ge_2$  (символ Пірсона  $hP9$ , просторова група  $P-62m$ ), що є впорядкованою похідною прототипу  $Fe_2P$ , де кожен сорт атома займає одну з чотирьох правильних систем точок. У випадку структури квінарних сполук виявлено утворення статистичних сумішей атомів, зокрема, у структурі сполук  $Y_{1.5}R_{1.5}NiAl_3Ge_2$  ( $R = Sm, Gd, Ho$ ) положення  $3f$  просторової групи  $P-62m$  зайнято атомами  $Y$  та  $R$ , а в структурі сполуки  $Y_3Ni_{0.5}Co_{0.5}Al_3Ge_2$  положення  $1a$  зайнято атомами  $Ni$  та  $Co$ .

*Ключові слова:* квінарні сполуки, рідкісноземельний метал, рентгенівська порошкова дифракція, кристалічна структура.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6401.091>

### 1. Вступ

Передумовою синтезу нових фаз – основи матеріалів для практичного використання – є комплекс експериментальних досліджень діаграм стану, прецизійного визначення кристалічної структури, вимірювання властивостей. Завдяки унікальним властивостям інтерметалічні сполуки вже широко застосовують у багатьох галузях. Серед них є ізолятори, напівпровідники та надпровідники, сполуки з низькими та дуже високими температурами плавлення, пластичні та надтверді матеріали, магніти, каталізатори.

Мета нашої праці – синтез квінарних інтерметалідів зі структурою типу  $Y_3NiAl_3Ge_2$  (впорядкована похідна  $Fe_2P$ , де кожен сорт атома займає одну з чотирьох правильних систем точок просторової групи  $P-62m$ ) у системах  $Y-R-Ni-Al-Ge$  ( $R$  – рідкісноземельний метал) та  $Y-Ni-Co-Al-Ge$ . Згідно з базою даних Pearson's Crystal Data [1], для структурних типів  $Fe_2P$  [2] та  $Y_3NiAl_3Ge_2$  [3] немає відомостей про існування квінарних сполук, тоді як тетраарних представників є 53. Крім того, у працях [4, 5] повідомлено про існування ще 15 ізоструктурних тетраарних сполук. Переважна більшість цих сполук (49) – це алюмогерманіди рідкісноземельних металів  $R_3TAl_3Ge_2$  ( $R = Y, Sm, Gd-Lu, T = Mn, Fe, Co, Ni, Cu$ ) (табл. 1). Повних рядів ізоструктурних сполук рідкісноземельних металів немає, оскільки рідкісноземельні метали  $La-Nd$  та  $Eu$  не утворюють із вищенаведеними перехідними металами сполук зі стехіометрією 3:1:3:2.

Тетрарні сполуки зі структурою типу  $Y_3NiAl_3Ge_2$  [1, 4, 5]

Таблиця 1

Quaternary compounds with the structure type  $Y_3NiAl_3Ge_2$  [1, 4, 5]

Table 1

Сполука	R	Mg	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	U
$R_3Mn_3Ga_2Si$			+							+	+	+	+	+	+		+	
$R_3MnAl_3Ge_2$			+					+		+	+	+	+	+	+	+	+	
$R_3FeAl_3Ge_2$			+					+		+	+	+	+	+	+	+	+	
$R_3CoAl_3Ge_2$			+					+		+	+	+	+	+	+	+	+	
$R_3NiAl_3Si_2$			+							+	+	+	+	+	+		+	
$R_3NiAl_3Ge_2$			+					+		+	+	+	+	+	+	+	+	
$R_3CuAl_3Ge_2$			+							+	+	+	+	+	+	+	+	
$R_3Ru_2CoAl_3$																		+
$R_3Ru_2NiAl_3$																		+
$R_3AgAl_3Si_2$		+																
$R_3AuIn_3Ge_2$																+		

Гексагональний структурний тип  $Y_3NiAl_3Ge_2$  ( $Z = 1$ ) є тетрарним варіантом заміщення бінарного типу  $Fe_2P$  ( $Z = 3$ ) [2], в якому кожне положення просторової групи  $P-62m$  зайнято атомами виключно одного сорту. У випадку сполук  $R_3TAl_3Ge_2$  та  $Yb_3AuIn_3Ge_2$  розподіл атомів за правильними системами точок відповідає структурному типу, тоді як у випадку сполук  $R_3Mn_3Ga_2Si$  та  $U_3Ru_2NiAl_3$  простежується дещо інший розподіл атомів  $d$ - та  $p$ -елементів (табл. 2). У випадку п'ятикомпонентних систем атоми принаймні двох компонентів повинні перебувати у статистиці.

Таблиця 2

Розподіл атомів за правильними системами точок (ПСТ) просторової групи  $P-62m$  в ізоструктурних сполуках

Table 2

Distribution of the atoms on different Wyckoff positions (WP) of space group  $P-62m$  in isotypic compounds

ПСТ	$Y_3NiAl_3Ge_2$	$R_3Mn_3Ga_2Si$	$R_3TAl_3Ge_2$	$R_3NiAl_3Si_2$	$U_3Ru_2TAl_3$	$Mg_3AgAl_3Si_2$	$Yb_3AuIn_3Ge_2$	$U_3Ru_2TAl_3$
3g	Al	Mn	Al	Al	Al	Al	In	Al
3f	Y	R	R	R	U	Mg	Yb	U
2d	Ge	Ga	Ge	Si	Ru	Si	Ge	Ru
1a	Ni	Si	T	Ni	T	Ag	Au	T

## 2. Матеріали та методика експерименту

Для проведення дослідження синтезовано сплави масою 1,0 г складів  $Y_{16,7}R_{16,7}Ni_{11,1}Al_{33,3}Ge_{22,2}$  ( $R = Sm, Gd, Ho$ ) та  $Y_{33,3}Ni_{5,6}Co_{5,6}Al_{33,3}Ge_{22,2}$  сплавлянням чистих металів (вміст основного компонента (мас.%):  $Y \geq 99,76$ ,  $Sm \geq 99,83$ ,  $Gd \geq 99,82$ ,  $Ho \geq 99,83$ ,  $Co \geq 99,99$ ,  $Ni \geq 99,99$ ,  $Al \geq 99,998$ ,  $Ge \geq 99,999$ ) в атмосфері аргону

на водоохолоджуваному мідному поді електродугової печі, оснащеної вольфрамовим лектродом. Для очищення аргону як гетер використано пористий титан. Після сплавляння зразки перевірено на втрату маси, яка не перевищувала 1 %. Сплави гомогенізовано у вакуумованих кварцових ампулах при 600 °C впродовж одного місяця, після чого загартовано у холодній воді. За допомогою рентгенофлуоресцентної спектроскопії визначено елементний склад зразків на спектрометрі ElvaX Pro. Масиви дифракційних даних від полікристалічних зразків отримано на дифрактометрах ДРОН-2.0М (проміння Fe K $\alpha$ ) та STOE Stadi P (проміння Cu K $\alpha_1$ ). Уточнення кристалічної структури виконано методом Рітвельда з використанням програми DBWS [6]. Для графічного зображення структури та координаційних многогранників атомів використано програму ATOMS [7].

### 3. Результати досліджень та їх обговорення

Синтезовані сплави  $Y_{16,7}R_{16,7}Ni_{11,1}Al_{33,3}Ge_{22,2}$  ( $R = Sm, Gd, Ho$ ) та  $Y_{33,3}Ni_{5,6}Co_{5,6}Al_{33,3}Ge_{22,2}$  є однофазними та містять сполуки  $Y_{1,5}R_{1,5}NiAl_3Ge_2$  та  $Y_3Ni_{0,5}Co_{0,5}Al_3Ge_2$ , відповідно. Кристалічна структура квінарних фаз належить до типу  $Y_3NiAl_3Ge_2$ . На основі рентгенівських дифракційних даних для цих сполук визначено кристалографічні параметри. У випадку сполук  $Y_{1,5}R_{1,5}NiAl_3Ge_2$  ( $R = Sm, Gd, Ho$ ) атоми рідкісноземельних металів утворюють статистичну суміш і займають правильну систему точок  $3f$  просторової групи  $P-62m$ , що відповідає положенню атомів  $Y$  у прототипі, тоді як у випадку сполуки  $Y_3Ni_{0,5}Co_{0,5}Al_3Ge_2$  атоми  $Ni$  та  $Co$ , перебуваючи у статистичній суміші, займають правильну систему точок  $1a$ , що відповідає положенню атомів  $Ni$  у прототипі. В обох випадках співвідношення атомів у статистичній суміші становить  $\sim 1:1$ . Для зразків  $Y_{16,7}Ho_{16,7}Ni_{11,1}Al_{33,3}Ge_{22,2}$  та  $Y_{33,3}Ni_{5,6}Co_{5,6}Al_{33,3}Ge_{22,2}$  проведено якісний елементний аналіз методом рентгенофлуоресцентної спектроскопії в режимі важких атомів (максимумів, що відповідають атомам легких елементів, зокрема  $Al$ , немає). На спектрі сплаву  $Y_{16,7}Ho_{16,7}Ni_{11,1}Al_{33,3}Ge_{22,2}$  є максимуми, що відповідають атомам  $Y, Ho, Ni$  та  $Ge$ , а на спектрі сплаву  $Y_{33,3}Ni_{5,6}Co_{5,6}Al_{33,3}Ge_{22,2}$  – атомам  $Y, Ni, Co$  та  $Ge$  (рис. 1).

У табл. 3 наведено параметри елементарних комірок синтезованих квінарних фаз, які добре корелюють з параметрами елементарних комірок відповідних тетрарних сполук, що свідчить про утворення неперервних рядів твердих розчинів між тетрарними сполуками. Зміна параметрів елементарних комірок неперервних рядів твердих розчинів  $Y_{3-x}R_xNiAl_3Ge_2$  ( $R = Y, Sm, Gd, Ho; x = 0-3$ ) та  $YNi_{1-x}Co_xAl_3Ge_2$  ( $x = 0-1$ ) узгоджується з розмірами атомів:  $r_Y = 1,78, r_{Sm} = 1,81, r_{Gd} = 1,79, r_{Ho} = 1,79, r_{Ni} = 1,24, r_{Co} = 1,25 \text{ \AA}$  [10]. У випадку заміни атомів  $Y$  на атоми  $Sm, Gd$  та  $Ho$  простежуємо зміну об'єму елементарної комірки на 4,5, 2,2 та 1,7 %, відповідно, тоді як у випадку заміни атомів  $Ni$  на атоми  $Co$  об'єм елементарної комірки змінюється лише на 0,5 %.

Експериментальні умови одержання масивів дифракційних даних і результати уточнення кристалічної структури квінарних сполук  $Y_{1,5}R_{1,5}NiAl_3Ge_2$  ( $R = Sm, Gd, Ho$ ) та  $Y_3Ni_{0,5}Co_{0,5}Al_3Ge_2$  наведено в табл. 4. Ураховуючи різну розсіювальну здатність атомів  $Y$  та  $R$  ( $Sm, Gd, Ho$ ), ми уточнили коефіцієнти заповнення позиції  $3f$  просторової групи  $P-62m$ , яку займають ці атоми, та з'ясували, що їхнє співвідношення становить приблизно 50:50, що й відповідає складу синтезованих зразків. У табл. 5 наведено міжатомні віддалі в структурі сполук  $Y_{1,5}Ho_{1,5}NiAl_3Ge_2$  та  $Y_3Ni_{0,5}Co_{0,5}Al_3Ge_2$ , які добре узгоджуються зі сумою радіусів відповідних атомів [10],

а на рис. 2 зображено експериментальну, розраховану та різницеву дифрактограми цих зразків.

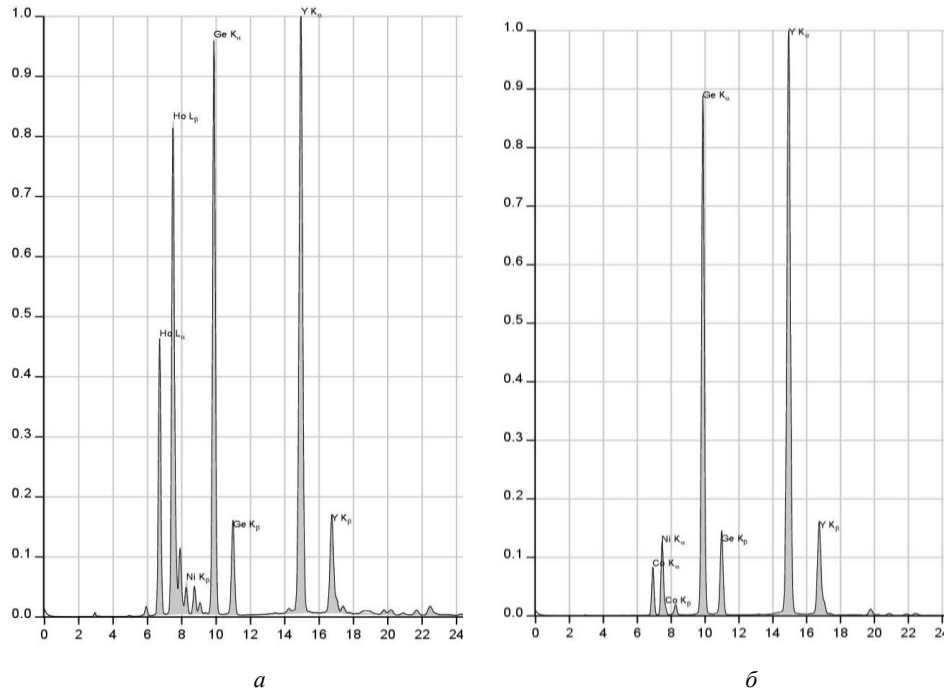


Рис. 1. Рентгенофлуоресцентні спектри сплавів  $Y_{16,7}Ho_{16,7}Ni_{11,1}Al_{33,3}Ge_{22,2}$  (а)  
та  $Y_{33,3}Ni_{5,6}Co_{5,6}Al_{33,3}Ge_{22,2}$  (б)  
Fig. 1. X-ray fluorescence spectra of the alloys  $Y_{16,7}Ho_{16,7}Ni_{11,1}Al_{33,3}Ge_{22,2}$  (a)  
and  $Y_{33,3}Ni_{5,6}Co_{5,6}Al_{33,3}Ge_{22,2}$  (b)

Таблиця 3  
Параметри елементарних комірок сполук  $Y_{1,5}R_{1,5}NiAl_3Ge_2$ ,  $Y_3Ni_{0,5}Co_{0,5}Al_3Ge_2$   
та  $R_3TAl_3Ge_2$  ( $R = Y, Sm, Gd, Ho$ ;  $T = Ni, Co$ )

Table 3  
Cell parameters of the compounds  $Y_{1,5}R_{1,5}NiAl_3Ge_2$ ,  $Y_3Ni_{0,5}Co_{0,5}Al_3Ge_2$   
and  $R_3TAl_3Ge_2$  ( $R = Y, Sm, Gd, Ho$ ;  $T = Ni, Co$ )

Сполука	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	Література
$Y_3NiAl_3Ge_2$	6,9481	4,1565	173,78	[3]
$Y_3NiAl_3Ge_2$	6,9363	4,1650	173,54	[8]
$Y_{1,5}Sm_{1,5}NiAl_3Ge_2$	6,99926(7)	4,20329(7)	177,99(1)	
$Sm_3NiAl_3Ge_2$	7,0299	4,2366	181,32	[8]
$Y_{1,5}Gd_{1,5}NiAl_3Ge_2$	6,96361(5)	4,18485(7)	175,74(1)	
$Gd_3NiAl_3Ge_2$	6,9807	4,20257	177,35	[8]
$Y_{1,5}Ho_{1,5}NiAl_3Ge_2$	6,91184(6)	4,15786(4)	170,02(1)	
$Ho_3NiAl_3Ge_2$	6,8924	4,1445	170,51	[8]
$Y_3Ni_{0,5}Co_{0,5}Al_3Ge_2$	6,92398(7)	4,16495(4)	172,92(3)	
$Y_3CoAl_3Ge_2$	6,91969	4,16534	172,724	[9]

Таблиця 4

Експериментальні умови одержання масивів дифракційних даних і результати уточнення кристалічної структури сполук зі структурою типу  $Y_3NiAl_3Ge_2$  (просторова група  $P-62m$ ,  $R$  в  $3f$ :  $x$  0 0,  $Ni$  в  $1a$ : 0 0 0,  $Al$  в  $3g$ :  $x$  0  $\frac{1}{2}$ ,  $Si$  в  $2d$ :  $\frac{1}{3}$   $\frac{2}{3}$   $\frac{1}{2}$ ,  $Z = 1$ )

Table 4

Experimental conditions for obtaining X-ray diffraction powder patterns and results of the structural refinement of compounds with  $Y_3NiAl_3Ge_2$ -type structure (space group  $P-62m$ ,  $R$  in  $3f$ :  $x$  0 0,  $Ni$  in  $1a$ : 0 0 0,  $Al$  in  $3g$ :  $x$  0  $\frac{1}{2}$ ,  $Si$  in  $2d$ :  $\frac{1}{3}$   $\frac{2}{3}$   $\frac{1}{2}$ ,  $Z = 1$ )

Сполука		$Y_{1,5}Sm_{1,5} \times NiAl_3Ge_2$	$Y_{1,5}Gd_{1,5} \times NiAl_3Ge_2$	$Y_{1,5}Ho_{1,5} \times NiAl_3Ge_2$	$Y_3Ni_{0,5} \times Co_{0,5}Al_3Ge_2$
Параметри елементарної комірки	$a$ , Å	6,99926(7)	6,96361(5)	6,91184(6)	6,92398(7)
	$c$ , Å	4,20329(7)	4,18485(7)	4,15786(4)	4,16495(4)
Об'єм комірки $V$ , Å <sup>3</sup>		177,99(1)	175,74(1)	170,02(1)	172,92(3)
Густина $D_x$ , г·см <sup>-3</sup>		5,939	6,270	6,428	5,298
Дифрактометр, проміння		STOE Stadi P, Cu $K\alpha_1$			
Метод сканування, інтервал $2\theta$ , °		$\theta/2\theta$ , 6–110,61			
Крок сканування, °		0,015			
Час сканування в точці, с		250			
Нульове значення $2\theta$ , °		0,013(1)	0,002(1)	0,0016(6)	-0,0040(6)
Параметри ширини піків	$U$	0,059(5)	0,067(4)	0,032(2)	0,034(2)
	$V$	-0,002(4)	-0,019(4)	0,003(2)	-0,002(2)
	$W$	0,0121(9)	0,0153(8)	0,0103(4)	0,0083(4)
Параметр змішування $\eta$		0,621(8)	0,573(7)	0,525(4)	0,581(5)
Параметр асиметрії піків $S_M$		-0,273(6)	-0,121(7)	-0,091(4)	-0,057(6)
Параметр текстури $G$ [001]		0,898(2)	0,888(1)	0,901(1)	0,890(1)
Кількість відбить		67	67	75	66
Кількість уточнених параметрів		17	17	17	16
Координати атомних положень	$x(R)$	0,5954(1)	0,5957(2)	0,5944(1)	0,5955(1)
	$x(Al)$	0,2288(7)	0,2263(8)	0,2286(5)	0,2284(5)
Ізотропні параметри зміщення, Å <sup>2</sup>	$B_{130}(R)$	1,10(4)	1,08(3)	1,05(2)	1,19(4)
	$B_{130}(T)$	1,17(7)	1,14(7)	1,03(6)	1,22(6)
	$B_{130}(Al)$	1,27(8)	1,18(5)	1,23(6)	1,41(7)
	$B_{130}(Ge)$	1,02(6)	0,97(5)	0,93(4)	1,09(5)
Коефіцієнти заповнення позиції $3f$	$Y$	0,53(1)	0,48(1)	0,50(1)	1
	$R$	0,47(1)	0,52(1)	0,50(1)	–
Фактори достовірності	$R_B$	0,0602	0,0627	0,0557	0,0589
	$R_p$	0,0252	0,0203	0,0314	0,0325
	$R_{wp}$	0,0339	0,0261	0,0397	0,0424

Структурний тип  $Y_3NiAl_3Ge_2$  належить до класу структур із тригонально-призматичним оточенням атомів меншого розміру ( $Ni$  та  $Ge$ ); атоми  $Ni$  центрують призми складу  $Al_6$ , тоді як атоми  $Ge$  – призми складу  $Y_6$ . Серед семи структурних типів ( $Ce_2CoAl_7Ge_4$ ,  $SmNiAl_4Ge_2$ ,  $Ce_2NiAl_{5,77}Ge_{2,64}$ ,  $Tb_2NiAl_4Ge_2$ ,  $Y_3NiAl_3Ge_2$ ,  $Pr(Ni_{0,2}Al_{0,5}Ge_{0,3})_2$ ,  $Er_5Ni_3Al_3Ge_4$  [1]), що притаманні тетрарним алюмогерманідам  $f$ - та  $d$ -металів, є ще два структурні типи,  $Er_5Ni_3Al_3Ge_4$  [11] та  $Pr(Ni_{0,2}Al_{0,5}Ge_{0,3})_2$  [12], які також характеризуються тригонально-призматичною координацією атомів меншого розміру.

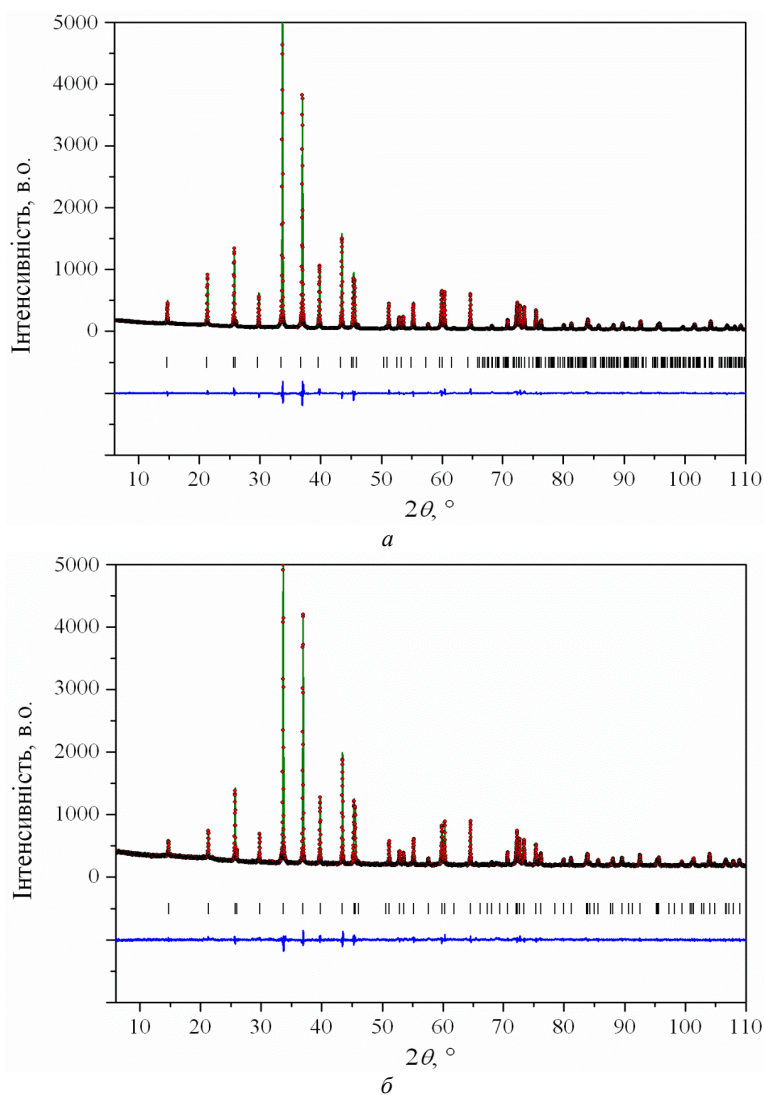


Рис. 2. Експериментальна, розрахована та різницева дифрактограми зразків  $\text{Y}_{16.7}\text{Ho}_{16.7}\text{Ni}_{11.1}\text{Al}_{33.3}\text{Ge}_{22.2}$  (а) та  $\text{Y}_{33.3}\text{Ni}_{5.6}\text{Co}_{5.6}\text{Al}_{33.3}\text{Ge}_{22.2}$  (б) (проміння  $\text{Cu } K\alpha_1$ )  
Fig. 2. Observed, calculated and difference X-ray diffraction powder patterns for the samples  $\text{Y}_{16.7}\text{Ho}_{16.7}\text{Ni}_{11.1}\text{Al}_{33.3}\text{Ge}_{22.2}$  (a) and  $\text{Y}_{33.3}\text{Ni}_{5.6}\text{Co}_{5.6}\text{Al}_{33.3}\text{Ge}_{22.2}$  (b) ( $\text{Cu } K\alpha_1$  radiation)

У випадку впорядкованої структури типу  $\text{Er}_5\text{Ni}_3\text{Al}_3\text{Ge}_4$  (просторова група  $Pn\bar{m}n$ ) лише одне із двох положень атомів Ni  $2b$  та обидва положення атомів Ge  $4e$  описані тригонально-призматичною координацією атомів. Аналогічно, як і в структурі  $\text{Y}_3\text{NiAl}_3\text{Ge}_2$ , атоми Ni розташовані в тригональних призмах, побудованих виключно із атомів алюмінію, проте у випадку атомів Ge призми мають різні склади:  $\text{Er}_4\text{Ni}_2$  (Ge1) та  $\text{Er}_6$  (Ge2).

У випадку непорядкованої структури типу  $\text{Pr}(\text{Ni}_{0,2}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{0,3})_2$  (просторова група  $Cmm2$ ) атоми Ni, Al та Ge формують статистичну суміш (M), займають одне положення  $4e$  та центрують тригональні призми складу  $\text{Pr}_6$ .

Загалом структури  $\text{Y}_3\text{NiAl}_3\text{Ge}_2$  та  $\text{Er}_5\text{Ni}_3\text{Al}_3\text{Ge}_4$  можна розглядати як тривимірний каркас із нескінченних колон тригональних призм складу  $\text{Y}_6$  ( $\text{Y}_3\text{NiAl}_3\text{Ge}_2$ ) та  $\text{Er}_4\text{Ni}_2$  і  $\text{Er}_6$  ( $\text{Er}_5\text{Ni}_3\text{Al}_3\text{Ge}_4$ ), утворених за допомогою спільних основ, які зв'язані між собою ребрами й утворюють гексагональні кільця. У каналах цього каркасу розміщені ізольовані колони, утворені за допомогою з'єднаних основами тригональних призм складу  $\text{Al}_6$  (рис. 3).

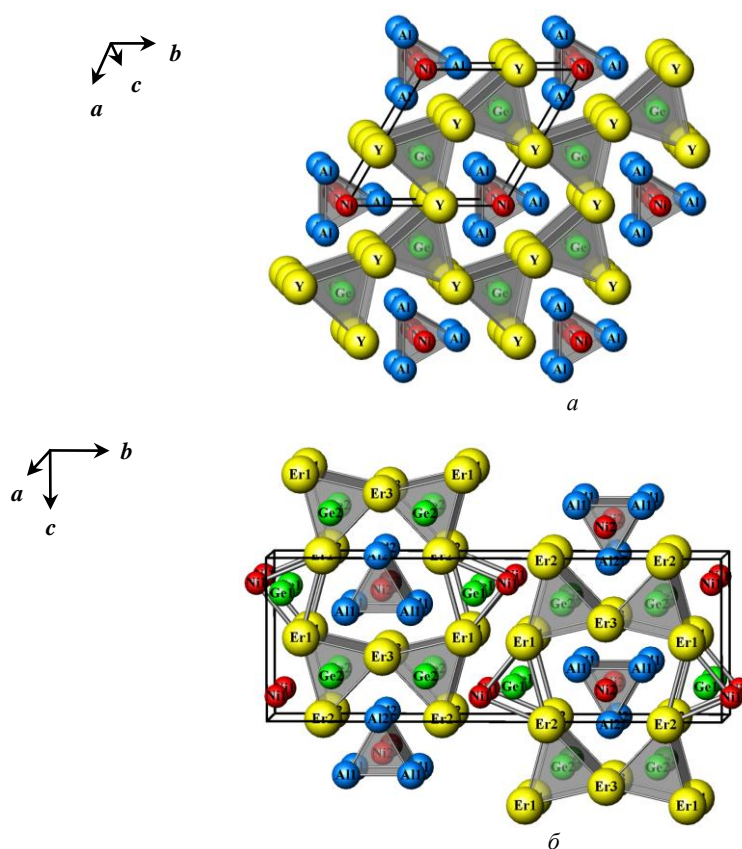


Рис. 3. Каркас із гексагональними каналами, утвореними тригональними призмами складу  $\text{Y}_6$  у структурі  $\text{Y}_3\text{NiAl}_3\text{Ge}_2$  (а) та складів  $\text{Er}_4\text{Ni}_2$  і  $\text{Er}_6$  у структурі  $\text{Er}_5\text{Ni}_3\text{Al}_3\text{Ge}_4$  (б), центрованих атомами Ge, всередині яких розміщені ізольовані колони призм складу  $\text{Al}_6$ , центровані атомами Ni

Fig. 3. Framework of hexagonal channels constructed from interconnected trigonal Ge-centered prisms of composition  $\text{Y}_6$  in the structure  $\text{Y}_3\text{NiAl}_3\text{Ge}_2$  (a) and compositions  $\text{Er}_4\text{Ni}_2$  and  $\text{Er}_6$  in the structure  $\text{Er}_5\text{Ni}_3\text{Al}_3\text{Ge}_4$  (b), inside which the isolated columns of trigonal Ni-centered prisms  $\text{Al}_6$  are placed

Таблиця 5

Міжатомні віддалі у структурі сполук  $Y_{1,5}Ho_{1,5}NiAl_3Ge_2$  та  $Y_3Ni_{0,5}Co_{0,5}Al_3Ge_2$ 

Table 5

Interatomic distances in the structure of the compounds  $Y_{1,5}Ho_{1,5}NiAl_3Ge_2$  and  $Y_3Ni_{0,5}Co_{0,5}Al_3Ge_2$ 

$Y_{1,5}Ho_{1,5}NiAl_3Ge_2$			$Y_3Ni_{0,5}Co_{0,5}Al_3Ge_2$		
Атоми		$\delta, \text{\AA}$	Атоми		$\delta, \text{\AA}$
R	- 1 Ni	2,8034(4)	Y	- 1 T	2,8014(5)
	- 4 Ge	2,9544(2)		- 4 Ge	2,9610(2)
	- 4 Al	3,2013(5)		- 4 Al	3,2024(2)
	- 2 Al	3,2733(4)		- 2 Al	3,2854(4)
	- 4 R	3,6360(2)		- 4 Y	3,6461(2)
Ni	- 6 Al	2,6112(1)	T	- 6 Al	2,6149(2)
	- 3 R	2,8034(4)		- 3 Y	2,8014(5)
Al	- 2 Ni	2,6112(1)	Al	- 2 T	2,6149(2)
	- 2 Al	2,7367(4)		- 2 Al	2,7391(5)
	- 2 Ge	2,7382(4)		- 2 Ge	2,7440(6)
	- 4 R	3,2013(5)		- 4 Y	3,2024(2)
	- 2 R	3,2733(4)		- 2 Y	3,2854(4)
Ge	- 3 Al	2,7382(4)	Ge	- 3 Al	2,7440(6)
	- 6 R	2,9544(2)		- 6 Y	2,9610(2)

У випадку структури  $Pr(Ni_{0,2}Al_{0,5}Ge_{0,3})_2$ , яка є ромбічною похідною структурного типу  $AlB_2$ , простір повністю викладений тригональними призмами  $Pr_6$  (рис. 4).

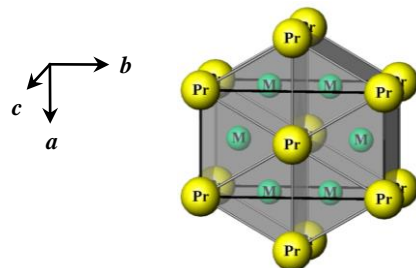


Рис. 4. Укладка тригональних призм у структурі  $Pr(Ni_{0,2}Al_{0,5}Ge_{0,3})_2$   
Fig. 4. Arrangement of trigonal prisms in the structure  $Pr(Ni_{0,2}Al_{0,5}Ge_{0,3})_2$

#### 4. Висновки

Виявлено утворення квінарних фаз зі структурою типу  $Y_3NiAl_3Ge_2$  у системах  $Y-R-Ni-Al-Ge$  ( $R = Sm, Gd, Ho$ ) та  $Y-Ni-Co-Al-Ge$ . У випадку сполук  $Y_{1,5}R_{1,5}NiAl_3Ge_2$  ( $R = Sm, Gd, Ho$ ) положення  $3f$  просторової групи  $P-62m$  зайнято атомами  $Y$  та рідкісноземельного металу у співвідношенні  $\sim 1:1$ , а у випадку сполуки  $Y_3Ni_{0,5}Co_{0,5}Al_3Ge_2$  статистичною сумішшю атомів  $Ni$  та  $Co$  зайнято положення  $1a$ . Утворення квінарних сполук зі структурою типу  $Y_3NiAl_3Ge_2$ , що притаманна також тетраарним сполукам, свідчить про існування неперервних твердих розчинів  $Y_{3-x}R_xNiAl_3Ge_2$  ( $R = Y, Sm, Gd, Ho; x = 0-3$ ) та  $YNi_{1-x}Co_xAl_3Ge_2$  ( $x = 0-1$ ) між відповідними тетраарними сполуками.



## 5. Подяка

Автори вдячні провідному науковому співробітнику П. Ю. Демченку (Міжфакультетська науково-навчальна лабораторія рентгеноструктурного аналізу Львівського національного університету імені Івана Франка) за допомогу в отриманні експериментальних масивів дифрактограм окремих сплавів.

Роботу виконано в рамках держбюджетної теми № 0121U109766.

1. Villars P., Cenzual K. (eds.). Pearson's Crystal Data – Crystal Structure Database for Inorganic Compounds. Materials Park: ASM International (OH), Release 2021/22.
2. Rundqvist S., Jellinek F. The structures of  $\text{Ni}_6\text{Si}_2\text{B}$ ,  $\text{Fe}_2\text{P}$  and some related phases // Acta Chem. Scand. 1959. Vol. 13. P. 425–432.
3. Zhao J. T., Parthé E.  $\text{Y}_3\text{NiAl}_3\text{Ge}_2$ , a quaternary substitution variant of the hexagonal  $\text{Fe}_2\text{P}$  type // Acta Crystallogr. C. 1990. Vol. 46. P. 2273–2276.  
DOI: <https://doi.org/10.1107/S0108270190005194>
4. Semuso N., Plyatsko Yu., Pukas S., Gladyshevskii R. New quaternary alumosilicidides with  $\text{Y}_3\text{NiAl}_3\text{Ge}_2$ -type structures // Chem. Met. Alloys. 2020. Vol. 13, No. 3/4. P. 65–69. DOI: <https://doi.org/10.30970/cma13.0407>
5. Plyatsko Yu., Semuso N., Pukas S., Gladyshevskii R. Нові представники структурного типу  $\text{Y}_3\text{NiAl}_3\text{Ge}_2$  // Coll. Abstr. XVIII Sci. Conf. “Lviv Chemical Readings – 2021”. Lviv, 2021. P. H24.
6. Young R. A., Sakthivel A., Moss T. S., Paiva-Santos C. O. DBWS-9411 – an upgrade of the DBWS\*.\* programs for Rietveld refinement with PC and mainframe computers // J. Appl. Crystallogr. 1995. Vol. 28. P. 366–367.  
DOI: <https://doi.org/10.1107/S0021889895002160>
7. Dowty E. ATOMS – A Computer Program for Displaying Atomic Structures. Kingsport (TN), 1999.
8. Semuso N., Lutsyshyn Yu., Pukas S., Tokaychuk Ya., Gladyshevskii R. New representatives of the structure type  $\text{Y}_3\text{NiAl}_3\text{Ge}_2$  // Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 2014. Iss. 55. P. 135–141 (in Ukrainian).
9. Semuso N., Pukas S., Tokaychuk Ya., Gladyshevskii R. New quaternary alumogermanides with the structure type  $\text{Y}_3\text{NiAl}_3\text{Ge}_2$  // Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 2018. Iss. 59. P. 90–97 (in Ukrainian). <http://dx.doi.org/10.30970/vch.5901.090>
10. Teatum E., Gschneidner K., Waber J. Report No. LA-2345. US Department of Commerce. Washington, 1960.
11. Demchenko P., Konczyk J., Demchenko G., Gladyshevskii R., Pavlyuk V.  $\text{Er}_5\text{Ni}_3\text{Al}_3\text{Ge}_4$ : a quaternary variant of the  $\text{NbCoB}$  type // Acta Crystallogr. C. 2006. Vol. 62. P. i29–i31.
12. Muts N. M., Akselrud L. G., Gladyshevskii R. E. Crystal chemical peculiarities of the intermetallic compound  $\text{Pr}(\text{Ni}_{0.2}\text{Al}_{0.3}\text{Ge}_{0.5})_{1.8}$  // Dopov. Nats. Akad. Nauk Ukr. 2017. No. 11. P. 67–75 (in Ukrainian).  
DOI: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2017.11.067>

PHASES WITH THE STRUCTURE TYPE  $\text{Fe}_2\text{P}$  IN QUINARY SYSTEMS

N. Semuso, S. Pukas\*, Ya. Tokaychuk, R. Gladyshevskii

*Ivan Franko National University of Lviv,  
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine  
e-mail: svitlana.pukas@lnu.edu.ua*

A search for quinary alumogermanides was carried out in the systems  $\text{Y-R-Ni-Al-Ge}$  and  $\text{Y-Ni-Co-Al-Ge}$ . Four alloys of nominal compositions  $\text{Y}_{16.7}\text{R}_{16.7}\text{Ni}_{11.1}\text{Al}_{33.3}\text{Ge}_{22.2}$  ( $R = \text{Sm, Gd, Ho}$ ) and  $\text{Y}_{33.3}\text{Ni}_{5.6}\text{Co}_{5.6}\text{Al}_{33.3}\text{Ge}_{22.2}$  were synthesized from high-purity metals by arc-melting and annealed at 600 °C for one month. Phase and structural analyses were performed based on X-ray powder diffraction data. The structural parameters were refined by the Rietveld method.

All of the alloys appeared to be single-phase. The existence of four new compounds was established  $\text{Y}_{1.5}\text{R}_{1.5}\text{NiAl}_3\text{Ge}_2$  ( $R = \text{Sm, Gd, Ho}$ ) and  $\text{Y}_3\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Al}_3\text{Ge}_2$ . These compounds are isotypic and their crystal structures belong to the type  $\text{Y}_3\text{NiAl}_3\text{Ge}_2$  (Pearson symbol  $hP9$ , space group  $P-62m$ ), which is an ordered derivative of the basic type  $\text{Fe}_2\text{P}$ , where each chemical element occupies one of the four atom sites. In the structure of the new compounds the simultaneous presence of two  $f$ -elements at the ratio  $\text{Y}:R \sim 1:1$ , in the case of the  $\text{Y}_{1.5}\text{R}_{1.5}\text{NiAl}_3\text{Ge}_2$  ( $R = \text{Sm, Gd, Ho}$ ) compounds, and of two  $d$ -elements at the ratio  $\text{Ni}:\text{Co} = 1:1$ , in the case of the  $\text{Y}_3\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Al}_3\text{Ge}_2$  compound, was confirmed by X-ray fluorescence spectroscopy. The atoms of the  $f$ -elements form statistic mixtures and occupy the site in Wyckoff position  $3f$ , whereas the Ni and Co atoms statistically occupy Wyckoff position  $1a$ .

As expected, the cell parameters of  $\text{Y}_{1.5}\text{R}_{1.5}\text{NiAl}_3\text{Ge}_2$  ( $R = \text{Sm, Gd, Ho}$ ) decrease with decreasing radius of the rare-earth metal, from Sm to Gd and Ho, and are in good agreement with the cell parameters of the corresponding quaternary compounds. The cell parameters of  $\text{Y}_3\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Al}_3\text{Ge}_2$  do not differ significantly from those of the quaternary compounds  $\text{Y}_3\text{NiAl}_3\text{Ge}_2$  and  $\text{Y}_3\text{CoAl}_3\text{Ge}_2$ . The observation of  $\text{Fe}_2\text{P}$ -type phases in the quinary systems indicates the existence of continuous solid solutions of  $\text{Y}_{3-x}\text{R}_x\text{NiAl}_3\text{Ge}_2$  ( $R = \text{Y, Sm, Gd, Ho}; x = 0-3$ ) and  $\text{YNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_3\text{Ge}_2$  ( $x = 0-1$ ) between the quaternary compounds.

The hexagonal structure type  $\text{Y}_3\text{NiAl}_3\text{Ge}_2$  belongs to a family of structures with trigonal prismatic coordination of the small atoms (Ni and Ge). The Ni atoms center  $\text{Al}_6$  prisms and the Ge atoms are at the centers of  $\text{Y}_6$  prisms. Among the seven structure types ( $\text{Ce}_2\text{CoAl}_7\text{Ge}_4$ ,  $\text{SmNiAl}_4\text{Ge}_2$ ,  $\text{Ce}_2\text{NiAl}_{5.77}\text{Ge}_{2.64}$ ,  $\text{Tb}_2\text{NiAl}_4\text{Ge}_2$ ,  $\text{Y}_3\text{NiAl}_3\text{Ge}_2$ ,  $\text{Pr}(\text{Ni}_{0.2}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{0.3})_2$ ,  $\text{Er}_5\text{Ni}_3\text{Al}_3\text{Ge}_4$ ) that are adopted by quaternary alumogermanides with  $f$ - and  $d$ -metals, two others,  $\text{Er}_5\text{Ni}_3\text{Al}_3\text{Ge}_4$  and  $\text{Pr}(\text{Ni}_{0.2}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{0.3})_2$ , are also characterized by trigonal prismatic coordination of the smaller atoms.

In the structure of  $\text{Y}_3\text{NiAl}_3\text{Ge}_2$  the Ge-centered trigonal prisms form infinite columns running along the crystallographic direction  $c$ , and in the  $ab$  plane each prism is connected to two other prisms *via* common edges. Hexagonal channels appear in the framework, in which isolated columns of Ni-centered trigonal prisms are located. Similar structural features and hexagonal channels are also present in the structure of  $\text{Er}_5\text{Ni}_3\text{Al}_3\text{Ge}_4$ , but in this case the prisms centered by Ge have two different compositions,  $\text{Er}_6$  and  $\text{Er}_4\text{Ni}_2$ . In the structure  $\text{Pr}(\text{Ni}_{0.2}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{0.3})_2$ , which is an orthorhombic derivative of the  $\text{AlB}_2$  structure type, the space is completely filled by trigonal  $\text{Pr}_6$  prisms, centered by a statistic mixture of Ni, Al and Ge atoms.

*Keywords:* quinary compounds, rare-earth metal, X-ray powder diffraction, crystal structure.

Стаття надійшла до редколегії 26.10.2022  
Прийнята до друку 17.05.2023